

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-276862  
 (43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.CI. F16L 11/04

(21)Application number : 2001-364279  
 (22)Date of filing : 29.11.2001

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD  
 (72)Inventor : IIO SHINJI  
 ITO HIROAKI  
 ISHIDA YOSHIMITSU  
 MIZUNO KATSUTOSHI  
 ITO KIMIHIDE

(30)Priority

Priority number : 2001004519 Priority date : 12.01.2001 Priority country : JP

**(54) LOW PERMEATION FUEL SYSTEM HOSE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a low permeation fuel system hose with hardly deteriorating low fuel permeability even by loading of a large bending stress such as in piping.

**SOLUTION:** In the low permeation fuel system hose, a fuel permeation amount of the hose in a deformed state of R50 is three times or lower than a fuel permeation amount of a hose in an un-deformed state, and more favorably, the fuel permeation amount is a predetermined value or lower. These characteristics of the hose are provided by increasing a polymerization degree of resin composing an inner layer of the hose or grafting a predetermined side chain to a principal chain of resin molecules or the like so that a melt viscosity of the resin is within a predetermined range, or copolymerizing fuel oil resistant monomer or blending polymer so that a volumetric swelling ratio of the resin is within a predetermined range.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.02.2003  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

EXPRESS MAIL LABEL  
 NO.: EV 480459607 US

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-276862

(P2002-276862A)

(43)公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51)Int.Cl.  
F 16 L 11/04

識別記号

F I  
F 16 L 11/04テマコード(参考)  
3 H 111

## 審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2001-364279(P2001-364279)  
 (22)出願日 平成13年11月29日 (2001.11.29)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-4519(P2001-4519)  
 (32)優先日 平成13年1月12日 (2001.1.12)  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000219602  
 東海ゴム工業株式会社  
 愛知県小牧市東三丁目1番地  
 (72)発明者 飯尾 真治  
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内  
 (72)発明者 伊藤 弘昭  
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内  
 (74)代理人 100097733  
 弁理士 北川 治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低透過燃料系ホース

## (57)【要約】

【課題】 配管時等の大きな曲げ応力の負荷によっても燃料低透過性が悪化し難い低透過燃料系ホースを提供する。

【解決手段】 R 5 0 の変形状態におけるホースの燃料透過量が、変形しない状態における同ホースの燃料透過量の3倍以下であり、より好ましくは、その燃料透過量が所定値以下である低透過燃料系ホース。ホースの内層を構成する樹脂に対して、その溶融粘度が所定の範囲になるように樹脂の重合度を増大させたり樹脂分子の主鎖に対する所定の側鎖をグラフト等させ、又は、その体積膨潤率が所定の範囲になるように耐燃料油性のモノマーを共重合させたりポリマーをブレンドさせることにより、ホースの上記特性を実現する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂を用いた内層を備える燃料系ホースであって、該燃料系ホースのR50の変形状態における燃料透過量が変形前の状態における燃料透過量の3倍以下であると言う変形時低透過性を示すことを特徴とする低透過燃料系ホース。

【請求項2】前記低透過燃料系ホースが、R50の変形状態において、所定の試験条件下、ホース内表面積1cm<sup>2</sup>、1日当たり0.3mg以下の燃料透過量であると言う変形時低透過性を示すことを特徴とする請求項1に記載の低透過燃料系ホース。

【請求項3】前記内層に用いた樹脂がETFE、THV、PPS、PBN又はPVDFであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の低透過燃料系ホース。

【請求項4】前記内層には、その構成樹脂の体積固有抵抗値が10<sup>9</sup>Ω·cm以下であると言う導電性が付与されていることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の低透過燃料系ホース。

【請求項5】前記低透過燃料系ホースが、少なくとも一部にコルゲート形状部分を備えるコルゲートホースであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の低透過燃料系ホース。

【請求項6】前記低透過燃料系ホースの変形時低透過性を、内層を構成する樹脂の所定条件下での溶融粘度をそれぞれ以下の範囲に調整することによって実現したことを特徴とする請求項3～請求項5のいずれかに記載の低透過燃料系ホース。

ETFE : 500～3000Pa·s (300°C)

THV : 500～3000Pa·s (280°C)

PPS : 500～3000Pa·s (310°C)

PBN : 500～3000Pa·s (270°C)

PVDF : 1000～3000Pa·s (210°C)

【請求項7】前記低透過燃料系ホースの変形時低透過性又は前記内層を構成する樹脂の溶融粘度の調整を、次の(1)又は(2)の手段により行ったことを特徴とする請求項1、請求項2又は請求項6に記載の低透過燃料系ホース。

(1) 内層を構成する樹脂の重合度の調整。

(2) 内層を構成する樹脂分子の主鎖に対する比較的長い側鎖のグラフト、共重合又は架橋。

【請求項8】前記低透過燃料系ホースの変形時低透過性を、内層を構成する樹脂の所定条件下での体積膨潤率をそれぞれ以下のように調整することによって実現したことを特徴とする請求項3～請求項5のいずれかに記載の低透過燃料系ホース。

ETFE : 3.0%以下

THV : 3.0%以下

PPS : 20.0%以下

PBN : 7.0%以下

PVDF : 7.0%以下

【請求項9】前記低透過燃料系ホースの変形時低透過性又は前記樹脂の体積膨潤率の調整を、次の(3)又は(4)の手段により行ったことを特徴とする請求項1、請求項2又は請求項8に記載の低透過燃料系ホース。

(3) 樹脂成分としての耐燃料油性モノマーの共重合。

(4) 樹脂に対する耐燃料油性ポリマーのブレンド。

【請求項10】前記低透過燃料系ホースの変形時低透過性を、次の(5)～(7)のいずれかの手段により実現したことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の低透過燃料系ホース。

(5) 前記内層の外側に樹脂を用いた外層を設ける場合における当該外層を構成する樹脂の曲げ弾性率を600MPa以下に調整する。

(6) 前記内層を構成する樹脂における残存オリゴマー成分及び残存モノマー成分を合計2.0重量%以下に低減させる。

(7) 前記内層を構成する樹脂における結晶化度を25%以上に調整する。

【請求項11】前記低透過燃料系ホースに対して、請求項7、請求項9又は請求項10に記載の前記(1)～(7)の手段のうちの2以上の手段を同時に用いたことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の低透過燃料系ホース。

【請求項12】前記低透過燃料系ホースがゴム材料からなる最外層を備えることを特徴とする請求項1～請求項11のいずれかに記載の低透過燃料系ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料系ホースに関し、更に詳しくは、燃料(メタノールや水素等の燃料電池用の燃料も含む)系ホースの使用の実態に即する観点から、曲げ応力が負荷した状態でも優れた燃料低透過性を維持する低透過燃料系ホースに関する。

【0002】

【従来の技術】近年ますます強化されている自動車からの燃料透過性の規制に関連して、燃料透過性に対する寄与率の高い燃料系ホースにおいては、特にその対策が強く求められている。

【0003】従って最近、少なくとも最内層に燃料低透過性の樹脂を用いた燃料系ホースが多数提案されている。実際にはこのような燃料系ホースは、全て樹脂層からなる多層構造ホース、又はゴム材料からなる最外層を備えた多層構造ホースとして構成される場合が多い。

【0004】又、燃料系ホースは一般的に、輸送流体が液体か蒸気かの相違により液ラインとベーパーラインに大別されるが、必要な流量、流体燃料の状態(液体/蒸気)、ホース組付け性等に対応して、その内径や形状(平滑形状、直管形状、曲がり管形状、コルゲート部を含む形状)等が種々に決定される。

【0005】燃料系ホースにおける上記最内層を構成する樹脂としては、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）、THV（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド共重合体）、PPS（ポリフェニレンスルフィド）、PBN（ポリブチレンナフタレート）又はPVDF（ポリフル化ビニリデン）等のフッ素樹脂その他一定の樹脂材料がとりわけ好ましく用いられている。

【0006】例えばフッ素樹脂を用いた低透過燃料系ホースの例が、USP 5,884,671号公報、USP 5,884,672号公報、WO 98/5557号公報、WO 99/45044号公報、特開平10-311461号公報、特表平10-503236号公報、USP 5,566,720号公報、特開平7-173446号公報等に開示されている。PPSを用いた低透過燃料系ホースの例が、特開平10-138372号公報、特開平10-230556号公報、特開平10-296889号公報、特開2000-63669号公報等に開示されている。PBNを用いた低透過燃料系ホースの例が、特開2000-154890号公報等に開示されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃料系ホースは、レイアウト上の理由や自動車衝突時の変位吸収等のために、曲げ応力を加えた状態で配管されることが多い。その結果、ホースの樹脂層にいわゆるクレーズ（外見上観察可能なクラックに到る一步手前の状態）が発生し、ホースの燃料低透過性が大きく損なわれることが、本願発明者の実験により判明した。

【0008】このような曲げ応力の負荷による燃料低透過性の悪化と言う不具合に対して、上記従来の各種低透過燃料系ホースでは特段の対策を示していない。又、上記の不具合に対して有効な対策の種類、その対策により改善すべきホース特性やその改善の程度、及び改善すべき樹脂材料の物性やその改善の程度、等については、従来全く示唆又は提案がなされていない。

【0009】そこで本発明は、上記のような低透過燃料系ホースにおいて、曲げ応力の負荷による燃料低透過性の悪化を防止できる具体的な対策を提示することを、解決すべき課題とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】（第1発明の構成）上記課題を解決するための本願第1発明（請求項1に記載の発明）の構成は、樹脂を用いた内層を備える燃料系ホースであって、該燃料系ホースのR50の変形状態における燃料透過量が変形前の状態における燃料透過量の3倍以下であると言う変形時低透過性を示す、低透過燃料系ホースである。

【0011】（第2発明の構成）上記課題を解決するための本願第2発明（請求項2に記載の発明）の構成は、前記第1発明に係る低透過燃料系ホースが、R50の変

形状態において、所定の試験条件下、ホース内表面積1cm<sup>2</sup>、1日当たり0.3mg以下の燃料透過量であると言う変形時低透過性を示す、低透過燃料系ホースである。

【0012】ここに「所定の試験条件」とは、実施例において後述する「FC/E10」を燃料系ホースに封入して40°Cで168時間放置し、その後、これを排出して新規なFC/E10を再度封入した後40°Cで72時間放置して、この更新燃料封入体の72時間放置の前後における重量変化から、ホース内表面積1cm<sup>2</sup>、1日当たりの燃料透過量(mg)を算出するものである。

【0013】（第3発明の構成）上記課題を解決するための本願第3発明（請求項3に記載の発明）の構成は、前記第1発明又は第2発明に係る内層に用いた樹脂がETFE、THV、PPS、PBN又はPVDFである、低透過燃料系ホースである。

【0014】（第4発明の構成）上記課題を解決するための本願第4発明（請求項4に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第3発明に係る内層にはその構成樹脂の体積固有抵抗値が10<sup>9</sup>Ω·cm以下であると言う導電性が付与されている、低透過燃料系ホースである。

【0015】（第5発明の構成）上記課題を解決するための本願第5発明（請求項5に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第4発明に係る低透過燃料系ホースが、少なくとも一部にコルゲート形状部分を備えるコルゲートホースである、低透過燃料系ホースである。

【0016】（第6発明の構成）上記課題を解決するための本願第6発明（請求項6に記載の発明）の構成は、前記第3発明～第5発明に係る低透過燃料系ホースの変形時低透過性を、内層を構成する樹脂の所定条件下での溶融粘度をそれぞれ以下の範囲に調整することによって実現した、低透過燃料系ホースである。

#### 【0017】

ETFE : 500～3000Pa·s (300°C)  
THV : 500～3000Pa·s (280°C)  
PPS : 500～3000Pa·s (310°C)  
PBN : 500～3000Pa·s (270°C)  
PVDF : 1000～3000Pa·s (210°C)  
なお、上記「所定条件下」とは、剪断速度100s<sup>-1</sup>と言う条件下を言う。

【0018】（第7発明の構成）上記課題を解決するための本願第7発明（請求項7に記載の発明）の構成は、前記第1発明、第2発明に係る低透過燃料系ホースの変形時低透過性の調整、又は前記第6発明に係る内層を構成する樹脂の溶融粘度の調整を、次の(1)又は(2)の手段により行った、低透過燃料系ホースである。

(1) 内層を構成する樹脂の重合度の調整。

(2) 内層を構成する樹脂分子の主鎖に対する比較的長い側鎖のグラフト、共重合又は架橋。

【0019】(第8発明の構成) 上記課題を解決するための本願第8発明(請求項8に記載の発明)の構成は、前記第3発明～第5発明に係る低透過燃料系ホースの変形時低透過性を、内層を構成する樹脂の所定条件下での体積膨潤率をそれぞれ以下のように調整することによって実現した、低透過燃料系ホースである。。

【0020】ETFE: 3.0%以下

THV: 3.0%以下

PPS: 20.0%以下

PBN: 7.0%以下

PVDF: 7.0%以下

なお、上記「所定条件下」とは、60°CでのFuel C(トルエン:イソオクタン=50:50の混合液に対してエタノールを10vol.%混合したもの)に対する360時間の浸漬と言う条件下を言う。

【0021】(第9発明の構成) 上記課題を解決するための本願第9発明(請求項9に記載の発明)の構成は、前記第1発明、第2発明に係る低透過燃料系ホースの変形時低透過性の調整、又は前記第8発明に係る樹脂の体積膨潤率の調整を、次の(3)又は(4)の手段により行った、低透過燃料系ホースである。

(3)樹脂成分としての耐燃料油性モノマーの共重合。

(4)樹脂に対する耐燃料油性ポリマーのブレンド。

【0022】(第10発明の構成) 上記課題を解決するための本願第10発明(請求項10に記載の発明)の構成は、前記第1発明～第5発明に係る低透過燃料系ホースの変形時低透過性を、次の(5)～(7)のいずれかの手段により実現した、低透過燃料系ホースである。

(5)前記内層の外側に樹脂を用いた外層を設ける場合における当該外層を構成する樹脂の曲げ弾性率を600MPa以下に調整する。

(6)前記内層を構成する樹脂における残存オリゴマー成分及び残存モノマー成分を合計2.0重量%以下に低減させる。

(7)前記内層を構成する樹脂における結晶化度を25%以上に調整する。

【0023】(第11発明の構成) 上記課題を解決するための本願第11発明(請求項11に記載の発明)の構成は、前記第1発明～第5発明に係る低透過燃料系ホースに対して、第7発明、第9発明又は第10発明に記載した上記(1)～(7)の手段のうちの2以上の手段を同時に用いた、低透過燃料系ホースである。

【0024】(第12発明の構成) 上記課題を解決するための本願第12発明(請求項12に記載の発明)の構成は、前記第1発明～第11発明に係る低透過燃料系ホースがゴム材料からなる最外層を備える、低透過燃料系ホースである。

【0025】

【発明の作用・効果】(第1発明の作用・効果) 本願発明者の多くの実験的研究の結果、燃料系ホースにR50

の曲げ変形を負荷した状態において、その燃料透過量が変形前の状態における燃料透過量の3倍以下であると言う変形時低透過性を示せば、実使用状態における種々の曲げ応力の負荷による燃料低透過性の悪化を、実用的なレベルで回避できることが分かった。

【0026】第1発明の低透過燃料系ホースは樹脂を用いた内層を備えるので、元々優れた燃料低透過性を期待することができ、かつ、上記の変形時低透過性から、ホース使用時の曲げ応力の負荷による燃料低透過性の悪化を実用的に許容できる範囲に止めることができる。

【0027】(第2発明の作用・効果) 上記した「実用的に許容できる燃料低透過性の範囲」とは、燃料系ホースの種類等によって一律には規定できないが、例えば燃料系ホースがR50の変形状態において第2発明に規定する性能を示すことが好ましい。

【0028】第2発明の燃料系ホースのように、R50の曲げ変形を負荷した状態における燃料透過量が変形前の状態における燃料透過量の3倍以下であり、かつ燃料透過量の絶対値において第2発明の性能を示すことにより、各種燃料ホースとしての実用的な要求に対応することができる。

【0029】(第3発明の作用・効果) 低透過燃料系ホースの内層に用いた樹脂がETFE、THV、PPS、PBN又はPVDFである場合、ホースの元々の燃料低透過性が特に優れるため、第1発明のように燃料透過量が変形前の状態における燃料透過量の3倍以下であると言う変形時低透過性を備えれば実用上特に好ましく、又、第2発明のような変形時低透過性を実現し易い。

【0030】(第4発明の作用・効果) 低透過燃料系ホースの内層樹脂材に対し、導電性の成分を配合する等の処置によって一定の(例えば、体積固有抵抗値が10<sup>9</sup>Ω·cm以下であると言う)導電性を付与することは、給油時及びエンジン稼動時に燃料が流れる時のホースの帶電によるスパーク発生等を防止する上で好ましい。

【0031】しかしこの場合、燃料系ホースが曲げ応力の負荷によって特にクレーズを発生し易くなることが分かった。従って、第4発明の低透過燃料系ホースにおいて、第1発明又は第2発明のような変形時低透過性を確保することが特に強く要求される。

【0032】(第5発明の作用・効果) 低透過燃料系ホースが少なくとも一部にコルゲート形状部分を備えるコルゲートホースである場合、元々曲げ応力の負荷に対して適応性がある。従って、第5発明の低透過燃料系ホースにおいては、第1発明又は第2発明のような変形時低透過性と、コルゲートホースであることに基づく効果とを相乗的に得ることができる。

【0033】(第6発明の作用・効果) 低透過燃料系ホースに第1発明又は第2発明の変形時低透過性を持たせるための特に好ましい具体的手段の一例が、内層を構成

する樹脂の溶融粘度を高くすることである。溶融粘度の高い樹脂を内層に用いた低透過燃料系ホースは、前記した一定範囲内の曲げ応力の負荷によっても燃料低透過性の悪化が著しくない。

【0034】上記の意味から要求される溶融粘度は、内層を構成する樹脂の種類によって一律ではないが、より具体的には、剪断速度 $100\text{ S}^{-1}$ と言う条件下において、ETFEでは $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $300^\circ\text{C}$ )以上、THVでは $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $280^\circ\text{C}$ )以上、PPSでは $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $310^\circ\text{C}$ )以上、PBNでは $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $270^\circ\text{C}$ )以上、PVDFでは $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $210^\circ\text{C}$ )以上である。

【0035】但し、樹脂の溶融粘度を過剰に高くすると押出し成形が困難になる。この意味から要求される溶融粘度も樹脂の種類によって一律ではなく、より具体的には、剪断速度 $100\text{ S}^{-1}$ と言う条件下において、ETFEでは $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $300^\circ\text{C}$ )以下、THVでは $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $280^\circ\text{C}$ )以下、PPSでは $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $310^\circ\text{C}$ )以下、PBNでは $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $270^\circ\text{C}$ )以下、PVDFでは $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $210^\circ\text{C}$ )以下、とすることが好ましい。

【0036】(第7発明の作用・効果) 第6発明における樹脂の溶融粘度を調整するため(ひいては、第1発明又は第2発明の低透過燃料系ホースの変形時低透過性を実現するため)の更に具体的かつ実施の容易な手段が、(1)樹脂の重合度の調整、又は(2)樹脂分子の主鎖に対する比較的長い側鎖のグラフト、共重合又は架橋である。

【0037】上記(1)、(2)の手段はいずれも樹脂材料における高分子相互の絡み合いの増大をもたらす結果、現象的には樹脂の溶融粘度の変化として現れ、ホースに対して曲げ応力が負荷された時に樹脂層のクレーズが起こり難い。従って低透過燃料系ホースの好ましい変形時低透過性を実現できる。

【0038】(第8発明の作用・効果) 低透過燃料系ホースに第1発明又は第2発明の特性を持たせるため特に好ましい具体的手段の他の一例が、内層を構成する樹脂の体積膨潤率を調整することである。体積膨潤率を適正に調整した樹脂を内層に用いた低透過燃料系ホースは、前記した一定範囲内の曲げ応力の負荷によっても燃料低透過性の悪化が著しくない。

【0039】上記の意味から要求される適正な体積膨潤率は内層を構成する樹脂の種類によって一律でないが、より具体的には、 $60^\circ\text{C}$ でのFuel C(トルエン:イソオクタン=50:50の混合液に対してエタノールを10vol.%混合したもの)に対する360時間の浸漬と言う条件下において、ETFEでは3.0%以下、THVでは3.0%以下、PPSでは20.0%以下、PBNでは7.0%以下、PVDFでは7.0%以下であ

る。

【0040】(第9発明の作用・効果) 第8発明における樹脂の体積膨潤率を調整するため(ひいては、第1発明又は第2発明の低透過燃料系ホースの変形時低透過性を実現するため)の更に具体的かつ実施の容易な手段が、(3)樹脂成分としての耐燃料油性モノマーの共重合、又は(4)樹脂に対する耐燃料油性ポリマーのブレンド、である。

【0041】上記(3)、(4)の手段はいずれも、樹脂材料における燃料に対する相溶性を低下させる結果、現象的には樹脂の体積膨潤率の低下として現れ、ホースに対して曲げ応力が負荷された時にも燃料の透過が起こり難い。従って低透過燃料系ホースの好ましい変形時低透過性を実現できる。

【0042】(第10発明の作用・効果) 低透過燃料系ホースに第1発明又は第2発明の特性を持たせるため特に好ましい具体的手段の他の例が、(5)内層の外側に樹脂を用いた外層を設ける場合における当該外層を構成する樹脂の曲げ弾性率を $600\text{ MPa}$ 以下に調整すること、(6)内層を構成する樹脂における残存オリゴマー成分及び残存モノマー成分を合計2.0重量%以下に低減させること、(7)内層を構成する樹脂における結晶化度を25%以上に調整すること、である。

【0043】上記(5)の手段により、外層が柔軟化されて曲げ応力の負荷に対する適応性を獲得する。その結果、曲げ応力の負荷によるホースの燃料低透過性の悪化を有効に防止できる。又、外層における応力吸収によって内層樹脂に対する曲げ応力の負荷が緩和され、特に好ましい効果が得られる。

【0044】上記(6)の手段により、クレーズを起こす原因の一つであると考えられる低分子成分が減少するため、クレーズが発生しにくくなる。その結果、曲げ応力の負荷によるホースの燃料低透過性の悪化を有効に防止できる。

【0045】上記(7)の手段により、クレーズの入り易い非結晶相が減少し、曲げ応力に対してもクレーズが入り難くなる。その結果、曲げ応力の負荷によるホースの燃料低透過性の悪化を有効に防止できる。

【0046】(第11発明の作用・効果) 前記(1)～(7)の手段は、いずれも単独に用いても有効なものである。とりわけ(1)～(4)の手段が有効性が高い。しかし、(1)～(7)のうちの任意の2以上の手段を同時に用いることが、特に顕著な効果をもたらす。

【0047】(第12発明の作用・効果) 上記第1発明～第11発明に係る低透過燃料系ホースは、更に、ゴム材料からなる最外層を備える構成において、より好ましく実施することができる。

【0048】

【発明の実施の形態】次に、第1発明～第12発明の実施の形態について説明する。以下において単に「本発

明」と言うときは第1発明～第12発明を一括して指している。

【0049】〔低透過燃料系ホースの構成〕本発明の低透過燃料系ホースは、少なくとも樹脂を用いた内層を備える。この内層を構成する樹脂の種類は限定されないが、好ましくは、燃料低透過性に優れた樹脂材料、とりわけETFE、THV、PPS、PBN又はPVDFが用いられる。

【0050】上記したETFEの種類は限定されないが、例えば、エチレン：テトラフルオロエチレンとのモル比が、70:30～30:70の範囲内にあるものを好ましく使用できる。

【0051】上記したTHVの種類も限定されないが、例えば、テトラフルオロエチレン：ヘキサフルオロプロピレン：ビニリデンフルオライドのモル比が、40～85:5～20:5～55（但し、合計値が100である）の範囲内にあるものを好ましく使用でき、更には60～85:5～20:5～35の範囲内にあるものを特に好ましく使用できる。

【0052】上記したPPSの種類も限定されず、次のいずれのものも使用できる。即ち、一般的なPPSとして、下記の「化1」に示す構成単位（モノマー残基）を70モル%以上含む重合体を使用できる。

【0053】

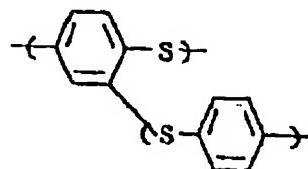
【化1】



上記「化1」に示す構成単位と共に、下記の「化2」～「化7」から選ばれる1種以上の構成単位を30モル%未満の範囲で含む重合体も使用でき、これらの場合にはPPSの韌性、耐衝撃性、引張り物性等を向上させることができる。

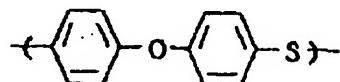
【0054】

【化2】



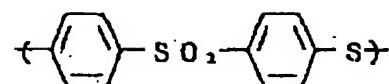
【0055】

【化3】



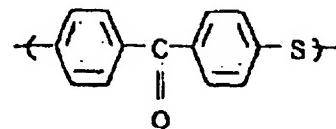
【0056】

【化4】



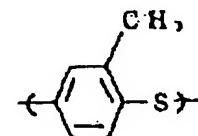
【0057】

【化5】



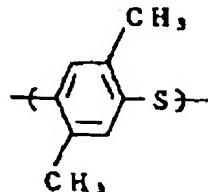
【0058】

【化6】



【0059】

【化7】



更に、上記各種のPPSに対してオレフィン系重合体を混合した柔軟化PPSも好ましく使用できる。このようなオレフィン系重合体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、デセン-1又はオクテン-1から選ばれた少なくとも1種類の構成単位を含むものを好ましく使用でき、更に、エポキシ基、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、酸無水物基又はカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種類の官能基を持つものを好ましく使用できる。

【0060】更に、これらの各種のPPS材料層を組合させて積層体を構成し、これを低透過燃料系ホースの内層とすることもできる。例えば、接続パイプとのフィッティングを良くしたり、ホースの耐衝撃性を向上させたりする目的で、柔軟化PPSを用いた内側層と、一般的な（即ち、相対的に剛性の高い）PPSを用いた外側層からなる2層構造の内層を構成することができる。又、一般的なPPSを用いた中間層の内側と外側を柔軟化PPS層で挟んだ3層構造の内層を構成することもできる。

【0061】上記したPBNの種類も限定されない。例えば、テトラメチレングリコールと2,6-ナフタレンジカルボン酸との縮合物を好ましく使用できる。ブチレンナフタレートに対してエーテルセグメントやエステルセグメント等の柔軟な成分を共重合させた柔軟化PBN

N、及びPBNにエラストマー成分をアロイ化した柔軟化PBNも好ましく使用できる。これらの材料の末端カルボキシル基を封鎖処理したものも好ましく使用できる。

【0062】更に、これらの各種のPBN材料層を組合させて積層体を構成し、これを低透過燃料系ホースの内層とすることもできる。例えば、接続パイプとのフィッティングを良くしたり、ホースの耐衝撃性を向上させたりする目的で、柔軟化PBNを用いた内側層と、相対的に剛性の高い通常のPBNを用いた外側層からなる2層構造の内層を構成することができる。又、通常のPBNを用いた中間層の内側と外側を柔軟化PBN層で挟んだ3層構造の内層を構成することもできる。

【0063】上記したPVDFの種類も限定されない。例えばVDF(フッ化ビニリデン)のホモポリマーを好ましく使用できる。VDFとCTFE(クロロトリフルオロエチレン)を共重合させ、柔軟化させたPVDFであっても構わない。VDFとCTFEを共重合させる場合、VDF:CTFEのモル比が98:2~85:15の範囲内にあるものを好ましく使用することができる。

【0064】更に、これらの各種のPVDF材料層を組合させて積層体を構成し、これを低透過燃料系ホースの内層とすることもできる。例えば、接続パイプとのフィッティングを良くしたり、ホースの耐衝撃性を向上させたりする目的で、柔軟化PVDFを用いた内側層と、相対的に剛性の高いPVDFホモポリマーを用いた外側層からなる2層構造の内層を構成することができる。又、PVDFホモポリマーを用いた中間層の内側と外側を柔軟化PVDF層で挟んだ3層構造の内層を構成することもできる。

【0065】上記内層を構成する樹脂には、更に金属塩を添加すること、より好ましくは金属塩としてKC1又はMgCl<sub>2</sub>を添加すること、特に好ましくはこれらの金属塩を0.05~3重量%添加することができる。このような金属塩の添加により、金属塩が結晶核剤の役割を果たして樹脂の結晶がより微細化し、その結果、燃料低透過性が一層良好になる。樹脂に対する金属塩の添加方法は限定されないが、例えば、溶融状態の樹脂材料に対して直接に混合する方法や、金属塩の溶液に樹脂を浸漬させる方法等を用いることができる。これらの金属塩以外にも、炭酸カルシウムやタルク等の無機塩を好ましく添加することができる。

【0066】上記内層を構成する樹脂には、例えばカーボンブラック、カーボンナノチューブ、金属粉等の導電性配合剤を添加したりすると言う公知の各種の手段により、導電性を付与することも好ましい。導電性の程度は、体積固有抵抗値が10<sup>9</sup> Ω·cm以下であることが好ましい。

【0067】上記内層の外側には単層又は複層の外側層を設けることができる。これらの外側層には、上記内層

の構成材料を含む各種樹脂材料の中から、柔軟性、耐衝撃性、低温性の優れた適当な種類の樹脂材料、例えばポリアミド、熱可塑性ポリアミド系エラストマー、ポリオレフィン、熱可塑性オレフィン系エラストマー、ポリエステル、熱可塑性ポリエステル系エラストマー等を選んで用いることができる。これらの樹脂材料が4×10<sup>-5</sup> g当量/g以上のアミン量を備える場合には、内層を構成するETFE、THV又はPVDFに対して良好な接着性をも示すので、特に好ましい。樹脂材料のアミン量を多くする方法は限定されないが、ジアミン成分やその他のアミノ基化合物を樹脂材料に溶融混合させる方法や、樹脂がカルボキシル基を備える場合にはこのカルボキシル基をアミノ基により修飾する方法等を例示できる。

【0068】又、低透過燃料系ホースの最外層として、耐チッピング性や耐候性、耐炎性、低温性等に優れたEPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム)、EPM(エチレン-プロピレンゴム)、CSM(クロロスルホン化ポリエチレンゴム)、NBR・PV(アクリロニトリル-ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルのブレンド材)、NBR・EPDM(NBRとEPDMのブレンド材)、CPE(塩素化ポリエチレンゴム)等の適当な種類のゴム材料も好ましく設けることができる。

【0069】本発明の低透過燃料系ホースは、輸送流体が液体か蒸気かの相違や、ホースの具体的な用途あるいは必要な輸送流体の流量等に対応して、その内径や形状が任意に設定される。低透過燃料系ホースの形状としては、平滑管形状、直管形状、曲がり管形状、少なくとも一部にコルゲート形状部分を備えるコルゲート管形状等が任意に選択される。ホースに負荷される曲げ応力に対する適応性の面からは、特にコルゲート管形状が有利である。

【0070】本発明の低透過燃料系ホースの用途は、液体状又は気体状燃料の輸送用である限りにおいて限定されず、自動車用燃料系ホース及び自動車用以外の用途の燃料系ホースに使用される。自動車用燃料系ホースとしては、いわゆる液ライン用にもベーパーライン用にも使用できる。自動車用燃料系ホースとしてのより具体的な用途としては、フィードホース、リターンホース、ブリーザー(ベント)ホース、フィラーホース、エバボホース等が例示される。又、ホースの外径としては4~50mmのものが用途に合わせて選択される。

【0071】〔曲げ応力負荷対策〕本発明の低透過燃料系ホースにおいては、後述の(1)~(7)の曲げ応力負荷対策の内の少なくとも1の対策が施され、その結果として、ホースのR50の変形状態における燃料透過量が、変形前の状態における燃料透過量の3倍以下とされている。(1)~(7)の曲げ応力負荷対策の内、同時に2以上の対策を施すことも好ましい。特に好ましい対

策の組合せは、(1)-(2), (1)-(3), (1)-(4), (2)-(3), (1)-(2)-(3), (1)-(6), (1)-(7), (1)-(6)-(7), (2)-(6)-(7), (3)-(6)-(7)の各組合せである。

【0072】上記した「R50の変形状態」とは、ホースの中心線が直径100mmの円弧形状を以て曲げられた変形状態を言う。上記の燃料透過量の測定は、例えば一定の試験用燃料をホースに封入してホース両端を密栓し、所定の一定温度下に放置して一定時間経過毎に封入した燃料を更新し、かかるプロセスを一定期間繰返す間におけるホース重量の減少の1日当たり平均値に基づき算出できる。本発明に係る低透過燃料系ホースにおいては、R50の変形状態に保ったホースにおけるこの測定値が、変形させていないホースにおける測定値の3倍以下である。

【0073】本発明に係る低透過燃料系ホースがR50の変形状態において実際に示す燃料透過量は、上記した各種燃料系ホースにおける燃料透過量の要求性能が一律でないことから、必ずしも限定されない。但し前記第2発明のように、低透過燃料系ホースがR50の変形状態において所定の試験条件下、ホース内表面積1cm<sup>2</sup>、1日当たり0.3mg以下の燃料透過量を示すことが好ましい。

#### 【0074】〔(1)の対策〕

(1)の対策は、低透過燃料系ホースの内層を構成する樹脂の重合度の調整である。しかし、各種樹脂に要求される具体的な重合度は、樹脂種やモノマー種等の相違によって多様であるため、一律に規定することは困難である。但し、結果的に樹脂の溶融粘度が一定の範囲となるような重合度の調整によって、(1)の対策の目的が達成される。このような目標溶融粘度は、剪断速度100S<sup>-1</sup>と言う条件下において、ETFEでは500Pa·s(300°C)以上、THVでは500Pa·s(280°C)以上、PPSでは500Pa·s(310°C)以上、PBNでは500Pa·s(270°C)以上、PVDFでは1000Pa·s(210°C)以上である。である。

【0075】一方、樹脂の溶融粘度を過剰に高くすると押出し成形が困難になる。この意味から要求される目標溶融粘度は、剪断速度100S<sup>-1</sup>と言う条件下において、ETFEでは3000Pa·s(300°C)以下、THVでは3000Pa·s(280°C)以下、PPSでは3000Pa·s(310°C)以下、PBNでは3000Pa·s(270°C)以下、PVDFでは3000Pa·s(210°C)以下である。

#### 【0076】〔(2)の対策〕

(2)の対策は、低透過燃料系ホースの内層を構成する樹脂の樹脂分子の主鎖に対する比較的長い側鎖のグラフト又は共重合である。かかる側鎖として、ヘキサフルオ

ロイソブチレン、パーフルオロブチルエチレン、CH<sub>2</sub>=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH, CH<sub>2</sub>=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COOH, CH<sub>2</sub>=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, CH<sub>2</sub>=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>COOH, CH<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOH, CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH, CF<sub>2</sub>=CFO-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH, CF<sub>2</sub>=CFO-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH(「化合物A」), CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH, CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH等が例示される。

【0077】樹脂分子の主鎖に対する上記側鎖の導入位置は、主鎖の末端であっても良く、あるいは側鎖を備えるモノマーがブロック共重合された場合のように主鎖上に偏在していても良いが、特に好ましくは、主鎖のランダムな位置に導入する。主鎖のランダムな位置に上記側鎖を導入することにより、樹脂がその分子全体として応力を均一に受けることができるため、クレーズを一層起こし難くなる。グラフト又は共重合させる上記側鎖の種類や量は、内層を構成する樹脂によって異なるので一律に規定できない。しかし、結果的に樹脂の溶融粘度が上記(1)の対策の場合と同様の一定の範囲となるように対策すれば、(1)の対策の場合と同様の目的が達成される。又、架橋についても、2官能基、3官能基の適当な架橋剤を選択することにより、溶融粘度の調整が可能である。

#### 【0078】〔(3)の対策〕

(3)の対策は、低透過燃料系ホースの内層を構成する樹脂の成分としての耐燃料油性モノマーの共重合である。このような耐燃料油性モノマーの例として、上記(2)の対策において側鎖成分として例示したものと同様の化合物を例示することができる。内層を構成する樹脂に対する耐燃料油性モノマーの導入位置についても、上記(2)の対策の場合と同様である。

【0079】共重合させる上記耐燃料油性モノマー種類やモル比は、内層を構成する樹脂によって異なるので一律に規定できない。しかし、結果的に樹脂の燃料に対する体積膨潤率が一定の範囲となるように対策すれば、対策の目的が達成される。

【0080】このような目標体積膨潤率は、例えばETFEにおいては3.0%以下、THVにおいては3.0%以下、PPSにおいては20.0%以下、PBNにおいては7.0%以下、PVDFにおいては7.0%以下である。

#### 【0081】〔(4)の対策〕

(4)の対策は、低透過燃料系ホースの内層を構成する樹脂に対する耐燃料油性ポリマーのブレンドである。このような耐燃料油性ポリマーの例として、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロビレン共重合体、ビニリデ

ンフルオライド／ヘキサフルオロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド／クロロトリフルオロエチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体等が挙げられる。

【0082】ブレンドさせる上記耐燃料油性ポリマーの種類やブレンド量は、内層を構成する樹脂によって異なるので一律に規定できない。しかし、結果的に樹脂の燃料に対する体積膨潤率が上記(3)の対策の場合と同様の一定の範囲となるように対策すれば、(3)の対策の場合と同様の目的が達成される。

#### 【0083】〔(5)の対策〕

(5)の対策は、内層の外側に樹脂を用いた外層を設ける場合における当該外層を構成する樹脂の曲げ弾性率を600 MPa以下に調整することである。これを達成する具体的手段としては、可塑剤、エラストマー成分等の混合及びソフトセグメントの共重合のいずれかの手段、又はこれらの内の2種以上の手段を併用することが好ましい。

【0084】上記対策により、外層の柔軟性が向上し、結果として曲げ応力の負荷に対するホースの適応性が向上すると考えられる。特に外層の曲げ弾性率を450 MPa以下に調整することが好ましい。

#### 【0085】〔(6)の対策〕

(6)の対策は、内層を構成する樹脂における残存オリゴマー成分及び残存モノマー成分を合計2.0重量%以下に低減させることである。この対策によって、クレーズを起こすと考えられる低分子成分が減少するためクレーズが発生し難くなり、結果として曲げ応力の負荷に対するホースの適応性が向上すると考えられる。

#### 【0086】〔(7)の対策〕

(7)の対策は、内層を構成する樹脂における結晶化度を25%以上に調整することである。この対策は、より具体的には、ポリマー構造の選択、押出し成形時の冷却条件としての徐冷、成形後のアニール熱処理等によって達成することができる。例えば、PPSにはポリオレフィン系ポリマーがアロイされていることがあり、耐燃料油性や結晶化度を落としているが、この場合にもアニール処理により結晶化度を上げることによってクレーズが入り難くすることができる。

【0087】この対策によって、クレーズの入り易い非結晶相が減少し、曲げ応力に対してもクレーズが入り難くなり、結果として曲げ応力の負荷に対するホースの適応性が向上すると考えられる。

【0088】〔低透過燃料系ホースの製造〕本発明に係る低透過燃料系ホースは、公知の任意の方法により製造することができ、その製造方法は限定されない。

【0089】好ましくは、ホースを構成する各層は押出し成形により製造できる。樹脂を用いた内層及び外層を設ける場合には、これらを好ましくは共押出し成形によ

り製造することができる。共押出し成形とは、複層構造のホースを構成する各層の構成材料を同心状に同時に押し出し成形して、溶融状態下に互いに接着する押出し成形方法を言う。共押出し成形を行うためには、公知の各種の共押出しヘッド等の装置を任意に利用することができる。複層構造の低透過燃料系ホースとしては、2~6層構造が望ましい。

【0090】低透過燃料系ホースにゴム材料からなる最外層を設ける場合や、低透過燃料系ホースの少なくとも一部にコルゲート形状部分を備えるコルゲートホースとする場合の方法も限定されない。前者に関しては、好ましくは、樹脂層(内層、又は内層及び外層)の外側に最外層たるゴム層を被覆押出しすることができる。後者に関しては、上記任意の手法により樹脂を直管状に溶融状態で押出した後、例えば適宜なコルゲート成形型のようなコルゲート成形手段によりコルゲート形状部分を形成することができる。

#### 【0091】

【実施例】(低透過燃料系ホースの作製)末尾の表1~表8に列挙した実施例1~18、比較例1~14に係る燃料系ホースをそれぞれ作製した。これらのホースは、それぞれ所定の樹脂材料からなる厚さ0.4mmの内層と厚さ1.1mmの外層(後述のように、外層は2層構造の場合もあるが、その場合も合計厚さは1.1mmである)との共押出しを行い、次いでその一部にコルゲート成形型により外径19mmのコルゲート形状部を設けたホースである。

【0092】これらのホースは平滑部の内径を13mmとして押出し成形されているため、コルゲート形状部を設けていない場合には長さ1m当たりのホース内表面積が約410cm<sup>2</sup>である。又、ホースの一部にコルゲート形状部を設けた場合の長さ1m当たりのホース内表面積は約710cm<sup>2</sup>であった。

【0093】表1及び表2に列挙した実施例1~12、比較例1~10に係る燃料系ホースは、それぞれ表に示すようにETFE、THV、PPS、PBN又はPVDFを用いて内層を、PA12(ポリアミド12)を用いて外層を構成している。なお、PPS又はPBNを内層とするホースは、外層を2層構造として、最外層にPA12、その内側に接着樹脂層を構成している。

【0094】表1及び表2に列挙した実施例及び比較例に係る燃料系ホースにおいて、その内層構成材料であるETFE1~ETFE5、THV1~THV5、PPS1~PPS4、PBN1~PBN4、PVDF1~PVDF4は、材料によって以下の特定のモノマー組成やブレンド内容に調整されたり増粘化されたりしたものであり、かつ、いずれも剪断速度100s<sup>-1</sup>と言う条件下において以下の溶融粘度に調整されたものである。又、内層がETFE、THVあるいはPVDFの場合には、PA12のアミン量が5×10<sup>-5</sup>g当量/gのものを

使用した。

【0095】ETFE1：溶融粘度が $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $300^\circ\text{C}$ )である。ETFE2：溶融粘度が $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $300^\circ\text{C}$ )である。ETFE3：モノマー組成がエチレン/テトラフルオロエチレン/バーフルオロブチルエチレン/化合物A=46/51.5/1.0/1.5(%)のモル比であり、溶融粘度が $800\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $260^\circ\text{C}$ )である。ETFE4：体積膨張率が2.3%のETFEである。ETFE5：体積膨張率が4.2%のETFEである。

【0096】THV1：モノマー組成がテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド=71/13/16(%)のモル比であり、溶融粘度が $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $280^\circ\text{C}$ )である。THV2：モノマー組成がTHV1と同一であり、溶融粘度が $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $280^\circ\text{C}$ )である。THV3：モノマー組成がテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド/バーフルオロブチルエチレン=71/12/16/1(%)のモル比であり、溶融粘度が $1200\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $280^\circ\text{C}$ )である。THV4：体積膨張率が1.4%のTHVである。THV5：体積膨張率が4.4%のTHVである。

【0097】PPS1：100重量部のPPSに対してエチレン/グリシジルメタクリレート=88/12(%)のモノマー組成からなる樹脂5重量部とエチレン/ブテン=82/18(%)のモノマー組成からなる樹脂10重量部とをアロイさせてなり、溶融粘度が $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $310^\circ\text{C}$ )である。PPS2：溶融粘度が $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $310^\circ\text{C}$ )のPPSである。PPS3：体積膨張率が16.8%のPPSである。PPS4：体積膨張率が24.8%のPPSである。

【0098】PBN1：PBNを三官能架橋剤によって増粘化したものであり、溶融粘度が $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $270^\circ\text{C}$ )である。PBN2：溶融粘度が $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $270^\circ\text{C}$ )のPBNである。PBN3：体積膨張率が5.4%のPBNである。PBN4：体積膨張率が8.2%のPBNである。

【0099】PVDF1：ビニリデンフルオライド/クロロトリフルオロエチレン=95/5(%)のモノマー組成からなり、溶融粘度が $2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $210^\circ\text{C}$ )である。PVDF2：溶融粘度が $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $210^\circ\text{C}$ )のPVDFである。PVDF3：体積膨張率が5.6%のPVDFである。PVDF4：体積膨張率が9.1%のPVDFである。

【0100】末尾の表3に示す実施例13及び比較例11に係る燃料系ホースは、内層に前記ETFE2を用い、外層にPA12を用いている。なお、実施例13に用いたPA12は曲げ弹性率が $400\text{ MPa}$ であり、比較例11に用いたPA12は曲げ弹性率が $1000\text{ MPa}$ である。

【0101】末尾の表4に示す実施例14及び比較例12に係る燃料系ホースは、内層に残存オリゴマー量を調整したETFE6又はETFE7を用いており、このうち、ETFE6は残存オリゴマー量が0.2重量%、ETFE7は残存オリゴマー量が2.6重量%である。これらの残存オリゴマー量は、樹脂材をフロンにより抽出した場合の重量減少により算出したものである。

【0102】末尾の表5に示す実施例15及び比較例13に係る燃料系ホースは、いずれも内層にPPS、最外層にPA12を用いたものであり、このうち、実施例15で内層に用いたPPS5は結晶化度が40%のPPS、比較例13で用いたPPS6は結晶化度が20%のPPSである。なお、これらの結晶化度はX線回折法により算出したものである。

【0103】末尾の表6に示す実施例16及び比較例14に係る燃料系ホースは、いずれも内層にETFE2、外層にPA12を用いたものであり、かつ、ホースのコルゲート形状部におけるコルゲート形状に互いに差異を持たせたものである。即ち、実施例16のホースではコルゲート形状の山部と谷部とが丸味を帯びて形成され、比較例14のホースではコルゲート形状の山部と谷部とが鋭角的に形成されている。

【0104】末尾の表7に示す実施例17に係る燃料系ホースは、ETFE8を用いて内層を、PA12(ポリアミド12)を用いて外層を構成している。ETFE8とは、前記ETFE3における側鎖(化合物A)を主鎖のランダムな位置に導入したものである。

【0105】末尾の表8に示す実施例18に係る燃料系ホースは、PVDF5を用いて内層を、PA12(ポリアミド12)を用いて外層を構成している。PVDF5とは、前記PVDF1に対して1重量%の金属塩(塩化カリウム)を添加したものである。

【0106】(燃料系ホースの評価) 上記各例に係る燃料系ホースについて、変形前と変形後について燃料透過性を評価した。「変形前」とは燃料系ホースの自然形状(成形時の直線形状)のまま評価したものを言い、「変形後」とは燃料系ホースのコルゲート形状部を前記したR50の変形状態に保持して評価したものと言う。

【0107】燃料透過性の評価は、評価試験用ガソリンである「Fuel IC」にエタノールを10%混合したものの(FC/E10)を燃料系ホースに封入して $40^\circ\text{C}$ で168時間放置し、その後、これを排出して新規なFC/E10を再度封入した後 $40^\circ\text{C}$ で72時間放置して、この更新燃料封入体の72時間放置の前後における重量変化から、ホース1m(内表面積 $710\text{ cm}^2$ 相当)、1日当たりの燃料透過量(mg)を算出した。

【0108】変形前と変形後との評価結果を各表の「透過性」の項の該当欄に示す。なお、「変形後」の欄に示したカッコ内の数字は、変形前の透過性に対する変形後の透過性の倍率を示す。

[0109]

【表1】

|       | 実施例 |          |          |          |          |          |          | 比較例      |           |           |           |           |
|-------|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|       | 1   | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 1        | 2         | 3         | 4         | 5         |
| ETFE1 | ○   |          |          |          |          |          |          |          |           |           |           |           |
| ETFE2 |     |          |          |          |          |          |          | ○        |           |           |           |           |
| ETFE3 |     | ○        |          |          |          |          |          |          |           |           |           |           |
| THV1  |     |          | ○        |          |          |          |          |          |           |           |           |           |
| THV2  |     |          |          | ○        |          |          |          |          | ○         |           |           |           |
| THV3  |     |          |          |          | ○        |          |          |          |           |           |           |           |
| PPS1  |     |          |          |          |          | ○        |          |          |           |           |           |           |
| PPS2  |     |          |          |          |          |          |          |          | ○         |           |           |           |
| PBN1  |     |          |          |          |          |          | ○        |          |           |           |           |           |
| PBN2  |     |          |          |          |          |          |          |          |           | ○         |           |           |
| PVDF1 |     |          |          |          |          |          |          | ○        |           |           |           |           |
| PVDF2 |     |          |          |          |          |          |          |          |           |           | ○         |           |
| 透過性   | 変形前 | 2.2      | 2.5      | 1.6      | 1.8      | 0.8      | 1.2      | 1.3      | 2.4       | 1.6       | 0.9       | 1.6       |
|       | 変形後 | 2.5(1.1) | 4.2(1.7) | 1.6(1.1) | 2.8(1.4) | 1.2(1.5) | 1.6(1.5) | 2.0(1.9) | 20.3(8.5) | 19.4(8.6) | 9.2(10.2) | 12.8(6.5) |
|       |     |          |          |          |          |          |          |          |           |           |           | 5.8(4.7)  |

[0110]

【表2】

| 体積縮れ率 | 実施例  |          |          |          |          | 比較例      |          |          |          |          |          |
|-------|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|       | 8    | 9        | 10       | 11       | 12       | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |          |
| ETFE4 | 2.3  | ○        |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| ETFE5 | 4.2  |          |          |          |          |          | ○        |          |          |          |          |
| THV4  | 1.4  |          | ○        |          |          |          |          |          |          |          |          |
| THV5  | 4.4  |          |          |          |          |          |          | ○        |          |          |          |
| PPS3  | 16.8 |          |          | ○        |          |          |          |          |          |          |          |
| PPS4  | 24.8 |          |          |          |          |          |          |          | ○        |          |          |
| PBN3  | 5.4  |          |          | ○        |          |          |          |          |          | ○        |          |
| PBN4  | 8.2  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| PVDF3 | 8.8  |          |          |          | ○        |          |          |          |          |          |          |
| PVDF4 | 9.1  |          |          |          |          |          |          |          |          | ○        |          |
| 透過性   | 変形前  | 2.3      | 1.6      | 0.8      | 1.1      | 1.4      | 2.3      | 1.5      | 1.0      | 1.0      | 1.2      |
|       | 変形後  | 5.5(2.4) | 2.6(1.7) | 1.6(2.0) | 2.6(2.4) | 1.8(1.3) | 8.5(3.7) | 8.4(4.3) | 8.6(8.6) | 4.5(4.5) | 4.9(4.1) |

[0111]

【表3】

|      | 実施例 |           | 比較例      |    |  |
|------|-----|-----------|----------|----|--|
|      | 13  | 11        | 13       | 11 |  |
| PA12 | ○   |           |          |    |  |
| PA12 |     | ○         |          |    |  |
| 透過性  | 変形前 | 2.4       | 2.8      |    |  |
|      | 変形後 | 20.3(8.5) | 50.5(18) |    |  |

[0114]

【表6】

|       | 実施例 |           | 比較例        |    |  |
|-------|-----|-----------|------------|----|--|
|       | 16  | 14        | 16         | 14 |  |
| 蛇腹形状1 |     | ○         |            |    |  |
| 蛇腹形状2 |     |           | ○          |    |  |
| 透過性   | 変形前 | 2.6       | 2.3        |    |  |
|       | 変形後 | 19.5(7.5) | 35.9(15.6) |    |  |

[0112]

【表4】

|       | 実施例 |          | 比較例        |    |  |
|-------|-----|----------|------------|----|--|
|       | 14  | 12       | 14         | 12 |  |
| ETFE6 | ○   |          |            |    |  |
| ETFE7 |     | ○        |            |    |  |
| 透過性   | 変形前 | 2.0      | 2.2        |    |  |
|       | 変形後 | 3.2(1.6) | 25.9(11.8) |    |  |

[0115]

【表7】

|       | 実施例 |          |  |
|-------|-----|----------|--|
|       | 17  | 16       |  |
| ETFE8 | ○   |          |  |
| 透過性   | 変形前 | 2.4      |  |
|       | 変形後 | 3.2(1.3) |  |

[0113]

【表5】

|       | 実施例 |          | 比較例      |    |  |
|-------|-----|----------|----------|----|--|
|       | 15  | 13       | 15       | 13 |  |
| PPS-5 | ○   |          |          |    |  |
| PPS-6 |     | ○        |          |    |  |
| 透過性   | 変形前 | 1.3      | 1.4      |    |  |
|       | 変形後 | 1.9(1.6) | 8.5(6.1) |    |  |

[0116]

【表8】

|       | 実施例 |          |  |
|-------|-----|----------|--|
|       | 16  | 15       |  |
| PVDF5 | ○   |          |  |
| 透過性   | 変形前 | 1.0      |  |
|       | 変形後 | 1.5(1.5) |  |

(2) 02-276862 (P2002-27JL8

フロントページの続き

(72) 発明者 石田 義光  
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工  
業株式会社内  
(72) 発明者 水野 克俊  
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工  
業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 公英  
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工  
業株式会社内  
F ターム(参考) 3H111 AA02 BA15 CA42 DA09 DA20  
DB08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**